

# 中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，  
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this  
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申 請 日：西元 2002 年 10 月 23 日  
Application Date

申 請 案 號：091124487  
Application No.

申 請 人：財團法人工業技術研究院  
Applicant(s)

局 長

Director General

蔡 練 生

發文日期：西元 2003 年 5 月 30 日  
Issue Date

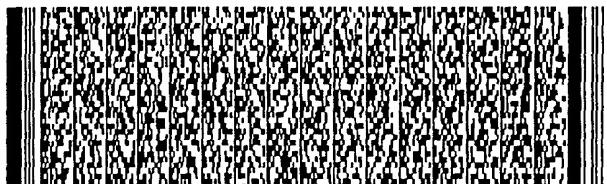
發文字號：09220534180  
Serial No.

|       |     |
|-------|-----|
| 申請日期： | 案號： |
| 類別：   |     |

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

|                    |                     |  |
|--------------------|---------------------|--|
| 一、<br>發明名稱         | 中 文                 | 以超臨界流體製造高分子發泡體之方法  |
|                    | 英 文                 | Method of manufacturing polymeric foam using supercritical fluids                    |
| 二、<br>發明人          | 姓 名<br>(中文)         | 1. 劉信助<br>2. 施希弦<br>3. 蔡金津<br>4. 吳建宗   |
|                    | 姓 名<br>(英文)         | 1. Hsin-Chu LIU<br>2. Hsi-Hsin SHIH<br>3. Chin-Chin TSAI<br>4. Chien-Tsung WU        |
|                    | 國 籍                 | 1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國 4. 中華民國  |
|                    | 住、居所                | 1. 新竹市湧雅街218巷20號4樓<br>2. 台中市北屯區松竹路二段158-4號<br>3. 台中縣沙鹿鎮晉江里東晉東路68號<br>4. 台中縣大甲鎮大甲街26號 |
| 三、<br>申請人          | 姓 名<br>(名稱)<br>(中文) | 1. 財團法人工業技術研究院   |
|                    | 姓 名<br>(名稱)<br>(英文) | 1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE  |
|                    | 國 籍                 | 1. 中華民國  |
|                    | 住、居所<br>(事務所)       | 1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號   |
| 代表人<br>姓 名<br>(中文) | 1. 翁政義              |  |
| 代表人<br>姓 名<br>(英文) | 1. Weng, Cheng-I    |  |



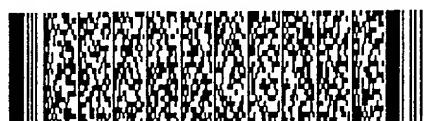
|       |     |
|-------|-----|
| 申請日期： | 案號： |
|-------|-----|

類別：

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

|                   |                    |                       |
|-------------------|--------------------|-----------------------|
| 一、<br>發明名稱        | 中文                 |                       |
|                   | 英文                 |                       |
| 二、<br>發明人         | 姓名<br>(中文)         | 5. 劉文斌                |
|                   | 姓名<br>(英文)         | 5. Wen-Bing Liu       |
|                   | 國籍                 | 5. 中華民國               |
|                   | 住、居所               | 5. 台北市中山區合江街144巷16號之1 |
| 三、<br>申請人         | 姓名<br>(名稱)<br>(中文) |                       |
|                   | 姓名<br>(名稱)<br>(英文) |                       |
|                   | 國籍                 |                       |
|                   | 住、居所<br>(事務所)      |                       |
|                   | 代表人<br>姓名<br>(中文)  |                       |
| 代表人<br>姓名<br>(英文) |                    |                       |



四、中文發明摘要 (發明之名稱：以超臨界流體製造高分子發泡體之方法)

本發明有關一種製造高分子發泡體之方法。特別是有關一種使超臨界流體直接由模具進入高分子材料，使高分子材料含浸於超臨界流體中而製得高分子發泡體之方法。

英文發明摘要 (發明之名稱：Method of manufacturing polymeric foam using supercritical fluids)

A method of manufacturing polymeric foam. The invention is particularly related to a method of manufacturing polymeric foam by allowing supercritical fluids to diffuse into polymer material in a mold directly through the mold to impregnate the polymer material.



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

## 五、發明說明 (1)

### 【發明領域】

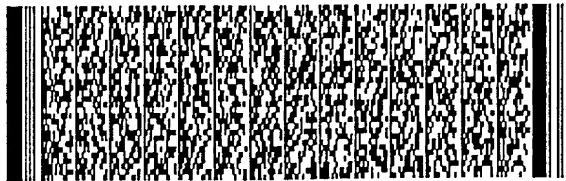
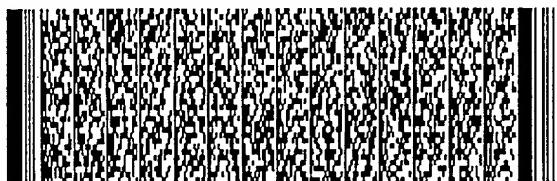
本發明有關一種以超臨界流體(supercritical fluid)製造高分子發泡體之方法。詳言之，本發明之特徵在於使超臨界流體直接由模具進入高分子材料而使高分子材料含浸於超臨界流體中而製得高分子發泡體。

### 【發明背景】

習用之高發泡倍率之模壓發泡體皆是以兩段式方式製得，例如，首先配製含有發泡劑、交聯劑與其他添加劑之高分子，將上述高分子完全充填滿一模具，將此模具置於模壓機上，在高壓及高溫下進行第一段交聯與發泡反應，脫模形成低度交聯與低度發泡之發泡體；然後將該低度交聯與低度發泡之發泡體部分放置於另一模具內，再將此模具置於模壓機上，在低壓及高溫下進行第二段交聯與發泡反應，以形成高度交聯與高度發泡之發泡體。上述製程可製造厚板材，但缺點是需要大量發泡劑及相當長的加工時間。

目前亦有以超臨界流體注入射出成型機之螺管內，經與高分子熔融體均勻分散後，射入於一模具內而製得高分子微細發泡體之方法。此種射出製程可製造微細發泡之薄型材，但缺點是微細發泡之倍率較小且無法製成交聯高分子材料。

鑑於上述先前技藝之缺點，本發明人致力研究改進，而達成本發明。本發明之以超臨界流體製造高分子發泡體之方法，係以超臨界流體經一入口，視情況再經流體分流



## 五、發明說明 (2)

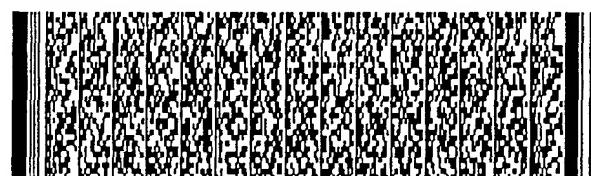
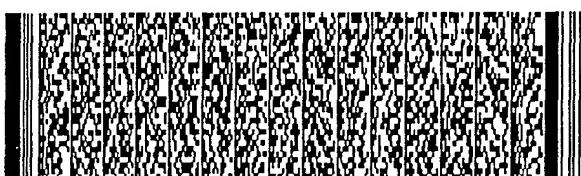
道及微細孔道，進入完全或部分充填未交聯或交聯之高分子之模具內，使高分子含浸於超臨界流體中，而得到發泡體。本發明之方法可應用於例如模壓機(Compression Molding Machine)或射出成型機(Injection Molding Machine)。本發明具有下列優點：

1. 在模壓製程中仍可製成厚板，並能解決習用之模壓製程需大量化學發泡劑及相當長之加工時間之缺點。
2. 改變習用之模壓製程製造高發泡倍率發泡體之二段發泡法，本發明可一次製得高發泡倍率之微細發泡材。
3. 維持射出製程可製造微細發泡型材之優點，並能同時解決習用之射出製程無法製成交聯高分子發泡材料之缺點。

## 【先前技藝】

習知之製造高分子發泡型材之方法有三：

1. 模壓交聯發泡製程，適合於製造高發泡倍率之厚板材，再裁剪厚板材置入欲製造之製品模具內，加熱成型及冷卻定型。例如鞋中底、運動用護具、保溫材…等等係利用此方法製成。厚板材製造方法為兩段式的製程，首先配製含有發泡劑、交聯劑與其他添加劑之高分子薄板，再將高分子薄板堆疊而完全填滿一模具，將此一模具於模壓機上，在高壓及高溫下進行第一段交聯與發泡反應，脫模形成低度交聯與低度發泡之發泡體；將上述低度交聯與低度發泡之發泡體部分放置於另一模具內，再將此一模具於模

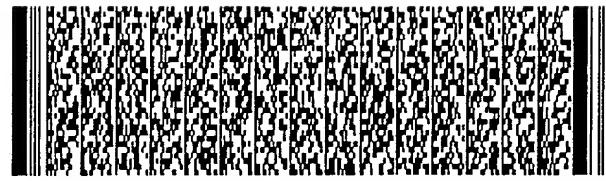
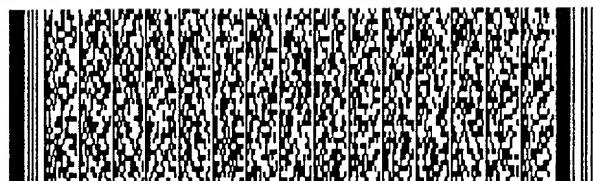


## 五、發明說明 (3)

壓機上，在低壓及高溫下進行第二段交聯與發泡反應，以形成高度交聯與高度發泡之發泡體。此類發泡製品平均氣泡直徑約在 $100 \mu\text{m}$ 左右。上述之模壓發泡製程適合製造厚板材，但其缺點為需要大量發泡劑、高成本及相當長的加工時間。

2. 射出發泡成型，適合製造薄件發泡製品。首先配製含有化學發泡劑與其他添加劑之高分子顆粒，再經螺桿加熱分解化學發泡劑產生氣體後，射入模具內發泡成型。此製程亦可使用物理發泡劑代替化學發泡劑，在螺桿內直接灌入物理發泡劑。此製程主要利用於生產結構發泡製品，其泡孔大小分佈由固態之皮層乃至於中心處達數mm左右。近來，由於超臨界流體微細發泡技術之興起(美國專利第5158986號)，可大為降低結構發泡製品之皮層厚度、氣泡分佈均勻且直徑低於 $50 \mu\text{m}$ 。但是其最大問題點在於僅適用於厚度較薄之製品，且製品型態受限於高分子熔膠充填路線而無法變化太大(WO 09831521)，所以並非所有製品均可使用超臨界流體微細發泡技術製造。

3. 射出交聯發泡成型，適合製造幾何形狀複雜之交聯發泡製品。首先配製含有化學發泡劑與化學交聯劑及其他添加劑之高分子顆粒，再經螺桿加熱熔融後，射入模具內加熱分解化學發泡劑及進行交聯反應，以形成高度交聯與高度發泡之發泡體，此類發泡製品平均氣泡直徑，約低於 $100 \mu\text{m}$ 。此製程主要利用於生產幾何形狀複雜之交聯發泡製品。最著名之產品即為鞋中底。



## 五、發明說明 (4)

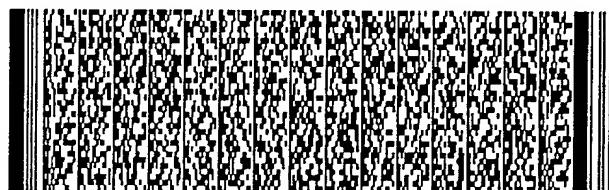
先前技藝之超臨界流體微細發泡技術強調使用高含量發泡劑及高的壓力降速率(WO 09808667、WO 09831521)，然其最大困難點在於短時間內使超臨界流體與高分子間均勻混練，所以硬體設計困難且操作視窗窄小，導致不穩定而易形成不良品。而且，在充填成型時，同時過飽和氣體成核析出，因此在成型過程中氣泡大小控制困難，而使其應用被侷限在厚度較薄之製品，且製品型態受限於高分子熔膠充填路線而無法有太大的變化，再者其應用於交聯高分子材料之可行性甚低。

相較於先前技藝，本發明之特點有三：

1. 改變發泡劑使用方式。傳統上使用化學發泡劑以熱分解產生氣體，本發明則改為物理發泡劑以相變化產生氣體；或者使用低含量之化學發泡劑搭配物理發泡劑，降低化學發泡劑使用量，及產生足夠氣核，以製造微細發泡製品。

2. 改變超臨界流體進入高分子內部之方式。習用之射出製程使超臨界流體在螺桿處進入高分子內混練再射出成型或模製，有限制可得產品之形狀及性質之缺點。本發明則採用在模具內灌入超臨界流體，分離充模及發泡過程，以提高製程穩定性，並可應用於較厚之微細發泡製品，且製品幾何型態限制較寬。

3. 由於物理發泡劑在模具內進入高分子內部，因此製程條件簡單，操作視窗寬廣；可進一步製造經物理交聯或直接在模具內進行化學交聯之高分子材料微細交聯發泡製



## 五、發明說明 (5)

品。

### 【發明概述】

本發明之目的係提供一種製造高分子發泡體之方法。詳言之，本發明之方法包括下列步驟：

- (a) 於一模具中置入一可發泡之高分子材料；
- (b) 將一超臨界流體於該超臨界流體可存在之第一溫度及第一壓力下導入該模具中一適當時間以使該高分子材料含浸該超臨界流體中；及
- (c) 改變該第一溫度及第一壓力至一適當之第二溫度及第二壓力以產生具有微細氣室之該高分子發泡體。

### 【發明詳細說明】

下列請參照第1圖詳細說明達成本發明之製造高分子發泡體之步驟。

在本發明之步驟(a)中，將高分子9置於一模具7中。模具7可放置於習用之模壓機或射出成型機上。模具在一可調控溫度之環境中，依需要而調整模具溫度。例如，可藉由模壓板加熱、藉由輻射裝置加熱、或在模具上裝置線圈加熱。所使用之溫度係依所需之狀況(例如產品性質)而定。

本發明適用之高分子材料為可發泡之高分子材料，例如熱可塑性塑膠、熱可塑性彈性體、經交聯或部分交聯之熱可塑性塑膠或熱可塑性彈性體、或其組合。



## 五、發明說明 (6)

適用於本發明之熱可塑性塑膠包括但不限於：聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、乙烯-丙烯樹脂、聚苯乙烯(PS)、聚苯醚(PPO)、聚醯胺(PA)、乙烯基聚合物、聚砜(PSF)、聚苯硫醚(polyphenol sulfones (PPS))、聚醚砜(polyether sulfones (PES))、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS))、聚酯樹脂(polyester resins)、丙烯酸類聚合物(acrylic polymers)、聚碳酸酯(PC)、環烯烴類共聚物(cyclo olefin copolymer (COC))、液晶聚合物(LCP)、聚醚醯亞胺(polyether imides (PEI))、聚醯亞胺(polyimides (PI))、生物可分解性聚酯、含氟樹脂(fluorinated resins)、聚醚醚酮(polyetheretherketones (PEEK))、及其組合等等。所使用之熱可塑性塑膠之玻璃轉移溫度可高達450 °C。

適用於本發明之熱可塑性彈性體包括但不限於乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA))、烯烴類聚合物(olefinic)、苯乙烯系聚合物、共聚醯胺類(copolyamides)、共聚酯類(copolyesters)、及其組合等等。

高分子9可為一或多種高分子之混合物。可進一步含有適量之化學交聯劑、化學發泡劑、及添加劑如：著色劑、增塑劑等等。可將高分子預先混煉，形成顆粒狀、熔融態、或具有形狀之未發泡製品，然後置入模具中。高分子放置於模具內可為完全填滿或未完全填滿之狀態。若高



## 五、發明說明 (7)

分子含有化學交聯劑，可在後續步驟中同時進行發泡與交聯。若高分子含有化學發泡劑，化學發泡劑在本發明之方法中之功能可做為泡孔成核中心，亦即做為助核劑，所形成之發泡體通常為微細發泡體。

可將適用於本發明之方法之熱可塑性塑膠或熱可塑性彈性體、或其組合預先予以交聯或部份交聯，再置入本發明之方法之模具中，進行後續步驟。

亦可將未經交聯或部份交聯之高分子(可視情況包含化學交聯劑)置於模具7內後，在含浸超臨界流體步驟之同時藉由例如加熱或輻射進行物理性交聯。

在本發明之步驟(b)中，使超臨界流體由導管8經該模具7上之一或多個入口，視情況再經超臨界流體分流道及微細孔道，進入該模具內，而使高分子於該超臨界流體存在之第一溫度與第一壓力下含浸於超臨界流體中。超臨界流體具有類似於液體的密度與擴散係數、類似於氣體的黏度、極高的反應速率、及極低(趨近於零)的表面張力之特性。高分子加入超臨界流體後可降低Tg。當使超臨界流體進入模具7中達一段時間，模具內的高分子9即可含浸超臨界流體。依原料性質及所需產品性質適當控制溫度、壓力、與時間，以達到所欲之超臨界流體含浸量。

本發明之方法中所使用之超臨界流體可為任何達到超臨界條件之氣體或液體。其中較佳為室溫下為氣體及無害者，例如：二氧化碳、氮氣、氬氣等等達到超臨界條件之氣體。又其中，超臨界二氧化碳更佳，因其超臨界壓力與



## 五、發明說明 (8)

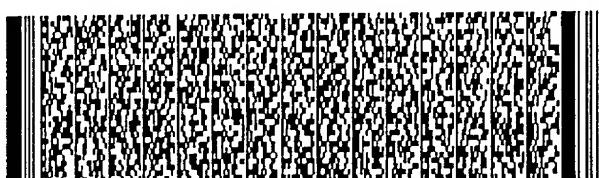
溫度位於工業量產範圍、對高分子的含浸力較一般惰性氣體高、不燃性、且可回收再利用並可減少溫室效應。

例如，使用超臨界二氣化碳實施本發明時，在步驟(b)中可將第一溫度設定在60至380 °C，將第一壓力設定在1000至5000 psi，及維持在此溫度與壓力下達數小時。超臨界二氣化碳對高分子材料之量之比依所需高分子發泡體之孔徑而定，一般為超臨界二氣化碳：高分子材料(w:w)為2:98至6:94之範圍。

又例如，使用超臨界氮氣實施本發明時，在步驟(b)中可將第一溫度設定在100至400 °C，將第一壓力設定在1000至8000 psi，及維持在此溫度與壓力下達數小時。超臨界氮氣對高分子材料之量之比依所需高分子發泡體之孔徑而定，一般為超臨界氮氣：高分子材料(w:w)為1:99至4:96之範圍。

本發明之方法使用超臨界流體進行發泡機制，同時可使用少量化學發泡劑作為泡孔成核中心，製造微細發泡體。微細發泡體一般性質為泡孔直徑非常小，表面質感佳；泡孔密度非常高；發泡體比密度在0.05至0.95之間；有極佳的耐衝擊強度；優異的比韌性；高的比挺性；高耐疲勞特性，產品壽命長；高抗張力及壓縮強度；高熱穩定性、低熱傳導係數、適用於低溫；及低介電常數。

在本發明之步驟(c)中，改變第一溫度與第一壓力至適當之第二溫度及第二壓力，即可製得高分子發泡體。在步驟(b)中，高分子材料於高壓下含浸超臨界流體，經由



## 五、發明說明 (9)

步驟(c)改變溫度與壓力，使過飽和氣體成核，而得到高分子發泡體。

本發明之方法僅與模具相關，因此可同時適用於模壓及射出製程，可使用傳統的模壓機或射出成型機，不須經過修改。發泡條件依高分子材料本質及所欲製品性質的需求而定，各發泡倍率亦不相同，最高可達40倍，最低則可低達1.2倍。主要之控制條件為含浸高分子材料之超臨界流體含量、高分子料溫、以及超臨界流體壓力。一般來說，發泡製程需要之發泡氣體量以產物總重量計約0.1至2 wt %，而微細發泡製程需要之發泡氣體量以產物總重量計約1至10 wt %。

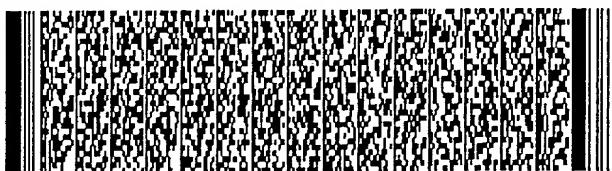
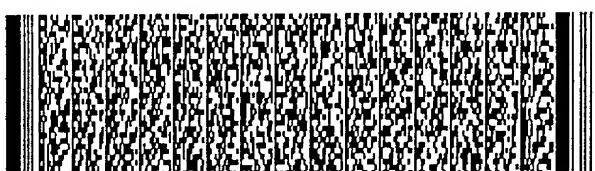
依據本發明之方法所製得之微細發泡產品具有優異之機械及熱物性。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，予以進一步之說明。

### 【實施例】

實施例1-2：金烯聚乙稀(metallocene polyethylene)微細發泡體

實施例1-2使用工業技術研究院化學工業研究所(台灣新竹市)製造之金烯聚乙稀進行微細發泡研究。諸金烯聚乙稀配料均僅另含有添加劑。首先將配料製成平板(實施



## 五、發明說明 (10)

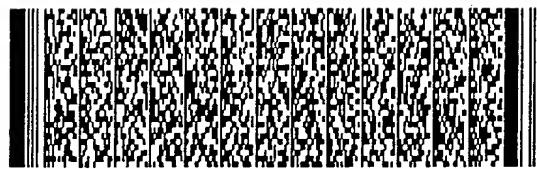
例2 再經Gamma射線照射交聯)，再放置於模具內加熱，並充填超臨界二氧化碳，開模降壓製成微細發泡製品。各樣品所使用之超臨界流體、模具溫度與壓力、及所得產品性質示於表1。

由表1可知影響發泡比重及孔徑最顯著因素為模具溫度，且高分子經交聯後強度增加，比重增加及孔徑降低。此類微細發泡材料可應用於鞋材、運動休閒用護具…等用途。

實施例3-4：乙烯-醋酸乙烯共聚物(ethylene vinyl acetate, EVA)微細發泡體

實施例3-4使用台灣聚合化學品股份有限公司製造之EVA進行微細發泡研究。實施例3之高分子僅另含有添加劑，實施例4則另含有化學發泡劑及相同之添加劑。首先將配方製成平板，再放置於模具內加熱，並充填超臨界二氧化碳，開模降壓製成微細發泡製品。各樣品所使用之超臨界流體、模具溫度與壓力、及所得產品性質示於表1。

由表1可知化學發泡劑之影響主要在發泡比重，含有化學發泡劑時發泡倍率比較低，但此微細發泡體穩定性較佳。此類微細發泡材料可應用於鞋材、運動休閒用護具…等用途。



## 五、發明說明 (11)

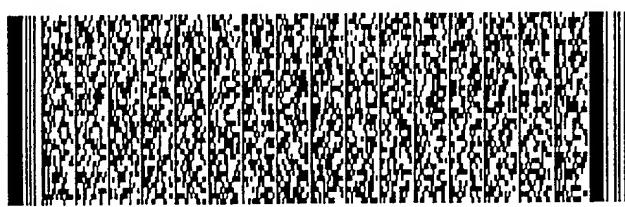
表 1 實施例 1-4 之結果

| 樣品編號 | 氣體              | 比重    | 模具溫度<br>°C | 模具壓力<br>psi | 平均孔徑<br>μm | 伸長率<br>% | 斷裂強度<br>Kg/cm <sup>2</sup> | 降伏強度<br>Kg/cm <sup>2</sup> |
|------|-----------------|-------|------------|-------------|------------|----------|----------------------------|----------------------------|
| 1-1  | CO <sub>2</sub> | 0.715 | 45         | 4200        | 21         | 450      | 43.11                      | 45.25                      |
| 1-1  | CO <sub>2</sub> | 0.653 | 70         | 4300        | 26         | 450      | 48.12                      | 49.03                      |
| 1-1  | CO <sub>2</sub> | 0.158 | 80         | 4400        | 39         | 450      | 55.77                      | 56.33                      |
| 2-1  | CO <sub>2</sub> | 0.937 | 45         | 4200        | 12         | 300      | 19.91                      | 27.44                      |
| 2-1  | CO <sub>2</sub> | 0.682 | 70         | 4300        | 22         | 350      | 20.01                      | 24.41                      |
| 2-1  | CO <sub>2</sub> | 0.472 | 80         | 4400        | 28         | 400      | 21.92                      | 22.06                      |
| 3    | CO <sub>2</sub> | 0.186 | 80         | 4400        | 39         | 300      | 27.98                      | 29.41                      |
| 4    | CO <sub>2</sub> | 0.227 | 80         | 4400        | 38         | 350      | 26.68                      | 27.34                      |

### 實施例5：耐衝擊性聚苯乙烯(HIPS)微細發泡體

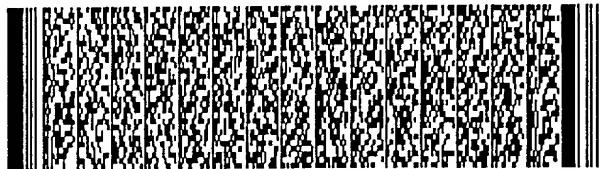
實施例5使用台灣奇美實業股份有限公司生產之HIPS(商品名PH88S，密度=1.05 g/cm<sup>3</sup>，流動指數=3.0 g/10 min，玻璃轉移溫度約90 °C)進行微細發泡研究。首先將PH88S製成平板，再放置於模具內加熱，並充填超臨界二氧化碳，開模降壓製成微細發泡製品。各樣品所使用之超臨界流體、模具溫度與壓力、及所得產品比重示於表2。

由表2可知影響發泡比重最顯著因素為模具溫度(請參閱第2a、2b、及2c圖)。關於HIPS孔徑變化，第2a圖為樣品5-4，平均孔徑為3 μm；第2b圖為樣品5-6，平均孔徑為8 μm；第2c圖為樣品5-9，平均孔徑為10 μm。當模具溫度



## 五、發明說明 (12)

低於玻璃轉移溫度時，發泡倍率較低者比重較高，而高於玻璃轉移溫度時，發泡倍率較高者比重較低，而此時平均氣泡較大(請參閱第3a至3d圖)，但氣泡密度相對亦較高，機械強度則隨之大幅下降。關於HIPS孔徑分佈，第3a及3c圖為樣品5-1，平均孔徑為 $4.3 \mu\text{m}$ ；第3b及3d圖為樣品5-12，平均孔徑為 $32.8 \mu\text{m}$ 。由此顯示使用發泡溫度低於玻璃轉移溫度之近似固態發泡製程是可行的，發泡倍率約在兩倍以下，可應用作為結構材；而高於玻璃轉移溫度之液態發泡製程，所製造之HIPS發泡倍率均在10以上，可應用於包裝材。



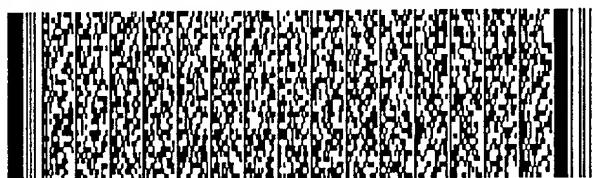
五、發明說明 (13)

表 3 實施例 5 之結果

| Samples | 氣體              | 模具溫度<br>℃ | 模具壓力<br>psi | 比重    |
|---------|-----------------|-----------|-------------|-------|
| 5-1     | CO <sub>2</sub> | 85        | 2000        | 0.645 |
| 5-2     | CO <sub>2</sub> | 85        | 3000        | 0.609 |
| 5-3     | CO <sub>2</sub> | 85        | 4000        | 0.498 |
| 5-4     | CO <sub>2</sub> | 90        | 3000        | 0.414 |
| 5-5     | CO <sub>2</sub> | 95        | 3000        | 0.372 |
| 5-6     | CO <sub>2</sub> | 100       | 3000        | 0.323 |
| 5-7     | CO <sub>2</sub> | 105       | 3000        | 0.263 |
| 5-8     | CO <sub>2</sub> | 110       | 2000        | 0.237 |
| 5-9     | CO <sub>2</sub> | 110       | 3000        | 0.213 |
| 5-10    | CO <sub>2</sub> | 110       | 4000        | 0.198 |
| 5-11    | CO <sub>2</sub> | 110       | 5000        | 0.180 |
| 5-12    | CO <sub>2</sub> | 135       | 2000        | 0.055 |
| 5-13    | CO <sub>2</sub> | 135       | 3000        | 0.064 |
| 5-14    | CO <sub>2</sub> | 135       | 4000        | 0.051 |

實施例6：金烯環烯烴共聚物(mCOC)微細發泡體

實施例6 使用Ticona公司(德國)生產之金烯環烯烴共聚物(商品名Topas 5013，密度=1.02 g/cm<sup>3</sup>，流動指數=57.0 g/10 min，玻璃轉移溫度約130 °C)進行微細發泡研究。mCOC為一透明塑膠材料，具有高玻璃轉移溫度，可應用於光電相關製品。Topas 5013為一高流動性等級，主要應用於光學塑膠零組件之射出成型。首先將Topas製成平板，再放置於模具內加熱，並充填超臨界二氧化碳至4000



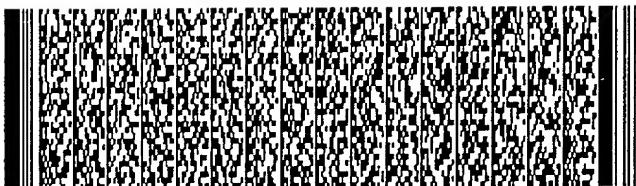
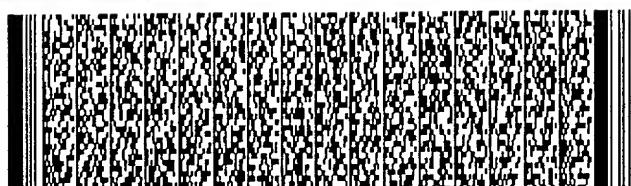
## 五、發明說明 (14)

psi，開模降壓製成微細發泡製品。由第4圖可知發泡比重隨模具溫度上升而下降，在140~180 °C下所得之微細發泡材比重分佈從0.416到0.0332，相同的，其泡孔大小由20  $\mu\text{m}$  降至10  $\mu\text{m}$  以下；從第4圖介電常數與模溫關係，介電常數隨發泡比重下降而下降，又在30天內不同時間測試介電常數值，發現其值隨時間有漸漸上升之現象，但上升至一定值後即不再改變，此變化值隨比重降低而提高，變化幅度均在5%以內，顯示mCOC由於阻水性相當優異，即使發泡後，能滲入之水氣仍然有限，不至於增加太高之介電常數值。此結果顯示具有耐高溫性質且具備低介電常數之mCOC微細發泡體可供電路絕緣材料使用，例如高頻基板或同軸電纜披覆層。

實施例7-8：化學交聯乙烯醋酸乙烯酯(EVA)微細發泡體

實施例7使用市售鞋中底兩次模壓發泡料進行研究，其配方含有EVA、化學發泡劑、化學交聯劑與其他添加劑；實施例8與實施例7相同，但不包含化學發泡劑。首先將配方製成平板，再放置於模具內加熱，並充填超臨界氮氣，開模降壓製成微細發泡製品。各樣品所使用之超臨界流體、模具溫度與壓力、及所得產品比重示於表3。

由表3可知在交聯溫度附近(155~175 °C)所製得之微細發泡材，比重均低於0.1，且平均孔徑均低於30  $\mu\text{m}$ ，相對於單純模壓化學發泡製得之發泡材比重約0.13~0.15，平均孔徑約100  $\mu\text{m}$ ，來得輕且微細，除降低比重外，機械物性相當接近，表面質感及觸感佳。本實施例使用超臨界氮



## 五、發明說明 (15)

氣作為發泡劑，其製得之微細發泡體穩定性佳。此類超輕微細發泡材料可應用於鞋材、運動休閒用護具…或表面質感要求高之用途。

表 3 實施例 7-8 之結果

| 樣品編號 | 氣體             | 模具溫度<br>°C | 模具壓力<br>psi | 比重    |
|------|----------------|------------|-------------|-------|
| 7-1  | N <sub>2</sub> | 150        | 4000        | 0.043 |
| 7-2  | N <sub>2</sub> | 155        | 4000        | 0.038 |
| 7-3  | N <sub>2</sub> | 160        | 4000        | 0.040 |
| 7-4  | N <sub>2</sub> | 165        | 4000        | 0.038 |
| 7-5  | N <sub>2</sub> | 170        | 4000        | 0.039 |
| 7-6  | N <sub>2</sub> | 180        | 4000        | 0.036 |
| 8-1  | N <sub>2</sub> | 150        | 4000        | 0.072 |
| 8-2  | N <sub>2</sub> | 155        | 4000        | 0.061 |
| 8-3  | N <sub>2</sub> | 160        | 4000        | 0.061 |
| 8-4  | N <sub>2</sub> | 165        | 4000        | 0.054 |
| 8-5  | N <sub>2</sub> | 170        | 4000        | 0.055 |
| 8-6  | N <sub>2</sub> | 180        | 4000        | 0.052 |

## 實施例9-11：化學交聯聚乙烯微細發泡體

實施例9-11為自行配置三種不同規格之鞋材配方，其配方均含有不同之PE組合、化學交聯劑與其他添加劑，其中實施例11並含有化學發泡劑。將片材裁剪後放置於模具內加熱，並充填超臨界氮氣或二氧化碳，開模降壓製成微細發泡製品。各樣品所使用之母片厚度、超臨界流體、模具溫度與壓力、及所得產品比重示於表4。



## 五、發明說明 (16)

由表4可知本製程可以製造厚達30 mm之母片，發泡倍率高於15倍以上，發泡後厚度可達8 cm以上，且在此厚之製品中，製品厚度方向截面之氣泡大小非常均勻，其平均孔徑均低於30  $\mu\text{m}$ ，表面質感及觸感優異。本實施例製得之微細發泡材料可應用於鞋材、運動休閒用護具…保溫材或表面質感要求高之用途。

表4 實施例9-11之結果

| 樣品編號 | 厚度<br>mm | 氣體              | 模具溫度<br>°C | 模具壓力<br>psi | 比重    |
|------|----------|-----------------|------------|-------------|-------|
| 9-1  | 2.5      | N <sub>2</sub>  | 150        | 3000        | 0.048 |
| 9-2  | 30.0     | N <sub>2</sub>  | 150        | 3000        | 0.064 |
| 10-1 | 2.5      | N <sub>2</sub>  | 150        | 3000        | 0.052 |
| 10-2 | 30.0     | N <sub>2</sub>  | 150        | 3000        | 0.078 |
| 10-3 | 2.5      | CO <sub>2</sub> | 110        | 1500        | 0.040 |
| 11   | 10.0     | CO <sub>2</sub> | 170        | 4000        | 0.043 |

## 實施例12-14：輻射交聯聚乙烯微細發泡體

實施例12-14為自行配置三種不同規格之鞋材配方，其配方均含有不同之PE組合與其他添加劑，其中實施例12-13使用11 Mrad之電子射線進行交聯，實施例14則使用11 Mrad之Gamma射線進行交聯。將片材裁剪後放置於模具內加熱，並充填超臨界二氧化碳，或與氮氣混合使用，開模降壓製成微細發泡製品。各樣品所使用之母片厚度、超臨界流體、模具溫度與壓力、及所得產品比重示於表5。

由表5可知經電子交聯之聚乙烯片材發泡溫度不必太



## 五、發明說明 (17)

高即可製得發泡倍率高於十倍以上之微細發泡材，平均孔徑均低於 $30\text{ }\mu\text{m}$ ，除降低比重外，機械物性相當且表面質感及觸感佳。本實施例製得之微細發泡材料可應用於鞋材、運動休閒用護具…或表面質感要求高之用途。

表 5 實施例 12-14 之結果

| 樣品編號 | 厚度<br>mm | 氣體                       | 模具溫度<br>°C | 模具壓力<br>psi | 比 重   |
|------|----------|--------------------------|------------|-------------|-------|
| 12-1 | 4.0      | $\text{CO}_2$            | 97         | 2000        | 0.103 |
| 12-2 | 4.0      | $\text{CO}_2$            | 97         | 3000        | 0.049 |
| 12-3 | 4.0      | $\text{CO}_2$            | 97         | 4000        | 0.046 |
| 13   | 3.1      | $\text{CO}_2$            | 90         | 5000        | 0.067 |
| 14   | 8.0      | $\text{CO}_2+\text{N}_2$ | 100        | 3000        | 0.075 |

## 實施例 15-17：金烯環烯烴共聚物/線形低密度聚乙烯摻合物

實施例 15-17 使用不同之金烯環烯烴共聚物與 LDPE 摻配配方進行研究，使用之金烯環烯烴共聚物為 Ticona 公司生產之商品名 Topas 6013、6015 與 6017，其顯示不同之玻璃轉移溫度。首先將 15% 金烯環烯烴共聚物與其他添加劑加入 LDPE 內製成平板，再放置於模具內加熱，並充填超臨界二氧化碳，開模降壓製成微細發泡製品。各樣品所使用之模具溫度與壓力、及所得產品性質示於表 6。

觀察表 6 發現加入高玻璃轉移溫度之 Topas 後，在 80 °C 之低溫下並沒有發泡現象，隨者模溫增加發泡比重隨之下降，較高之玻璃轉移溫度之實施例 17，發泡比重明顯較



## 五、發明說明 (18)

高，所有之發泡試片均屬於微細發泡，平均孔徑均低於 $31\text{ }\mu\text{m}$ 。此類摻配微細發泡材料可應用於保溫材、止漏材、制震材等用途。

表 6：實施例 15-17 之結果

| 樣品編號 | 模具溫度<br>℃ | 模具壓力<br>psi | 樣品之比重  |        |        |
|------|-----------|-------------|--------|--------|--------|
|      |           |             | 實施例 15 | 實施例 16 | 實施例 17 |
| -1   | 100       | 4000        | 0.102  | 0.135  | 0.197  |
| -2   | 100       | 3000        | 0.063  | 0.106  | 0.161  |
| -3   | 100       | 5000        | 0.123  | 0.221  | 0.231  |
| -4   | 90        | 5000        | 0.191  | 0.342  | 0.339  |
| -5   | 80        | 5000        | >1     | >1     | >1     |

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



圖式簡單說明

第1圖係顯示本發明之方法之示意圖。

第2a圖為實施例5所得之樣品編號5-4之掃描式電子顯微圖。

第2b圖為實施例5所得之樣品編號5-6之掃描式電子顯微圖。

第2c圖為實施例5所得之樣品編號5-9之掃描式電子顯微圖。

第3a圖為實施例5所得之樣品編號5-1之掃描式電子顯微圖。

第3b圖為實施例5所得之樣品編號5-12之掃描式電子顯微圖。

第3c圖為實施例5所得之樣品編號5-1以氣泡數目對泡徑製得之圖。

第3d圖為實施例5所得之樣品編號5-12以氣泡數目對泡徑製得之圖。

第4圖為實施例6在不同模壓模溫下所得樣品之比重及介電常數。

第5a、5b、及5c圖為實施例6在不同模壓模溫下所得樣品之泡孔分佈顯微圖。

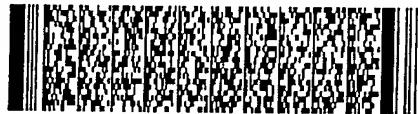
[符號說明]

1. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 鋼瓶
2. 氣體調節器
3. 泵
4. 反壓調節器



圖式簡單說明

5. 計量閥
6. 壓力指示器
7. 模具
8. 導管
9. 高分子
10. 鉗夾機制



## 六、申請專利範圍

1. 一種製造高分子發泡體之方法，包括下列步驟：

(a) 於一模具中置入一可發泡之高分子材料；

(b) 將一起臨界流體於該超臨界流體可存在之第一溫度及第一壓力下導入該模具中一適當時間以使該高分子材料含浸該超臨界流體中；及

(c) 改變該第一溫度及第一壓力至一適當之第二溫度及第二壓力以產生具有微細氣室之該高分子發泡體。

2. 如申請專利範圍第1項所述之製造高分子發泡體之方法，乃藉由模壓機進行之。

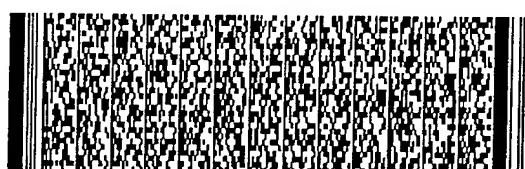
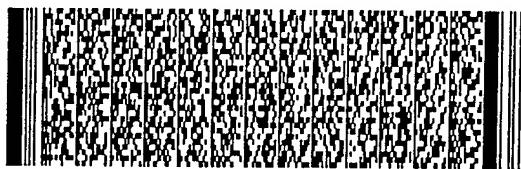
3. 如申請專利範圍第1項所述之製造高分子發泡體之方法，乃藉由射出成型機進行之。

4. 如申請專利範圍第1項所述之製造高分子發泡體之方法，其中該超臨界流體為超臨界氣體。

5. 如申請專利範圍第4項所述之製造高分子發泡體之方法，其中該超臨界流體係超臨界二氧化碳  
(supercritical carbon dioxide) 或超臨界氮氣  
(supercritical nitrogen)。

6. 如申請專利範圍第1項所述之製造高分子發泡體之方法，其中該高分子材料係擇自熱可塑性塑膠  
(thermoplastics)、熱可塑性彈性體(thermoplastic elastomer)、部份交聯之熱可塑性塑膠、部份交聯之熱可塑性彈性體、交聯之熱可塑性塑膠、交聯之熱可塑性彈性體、及其組合所組成之組群之至少一者。

7. 如申請專利範圍第6項所述之製造高分子發泡體之



## 六、申請專利範圍

方法，其中該高分子材料更含有化學發泡劑。

8. 如申請專利範圍第6項所述之製造高分子發泡體之方法，其中該高分子材料更含有化學交聯劑。

9. 如申請專利範圍第6項所述之製造高分子發泡體之方法，其中更在該模具中以化學交聯方式完成交聯。

10. 如申請專利範圍第6項所述之製造高分子發泡體之方法，其中更在該模具中以物理交聯方式完成交聯。

11. 如申請專利範圍第1項所述之製造高分子發泡體之方法，其中該步驟(a)之高分子材料為具有形狀之未發泡製品。

12. 如申請專利範圍第11項所述之製造高分子發泡體之方法，其中該高分子材料為顆粒狀之未發泡製品。

13. 如申請專利範圍第11項所述之製造高分子發泡體之方法，其中該高分子材料為片狀之未發泡製品。

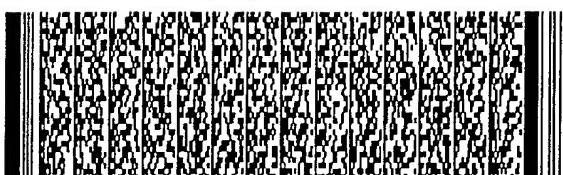
14. 如申請專利範圍第11項所述之製造高分子發泡體之方法，其中該高分子材料為融熔狀態之未發泡製品。

15. 如申請專利範圍第1項所述之製造高分子發泡體之方法，其中該步驟(a)之高分子材料放置於該模具內為完全填滿或未完全填滿之狀態。

16. 如申請專利範圍第1項所述之製造高分子發泡體之方法，其中視需要而調整該模具之溫度。

17. 如申請專利範圍第1項所述之製造高分子發泡體之方法，其中製得之高分子發泡體為微細發泡體。

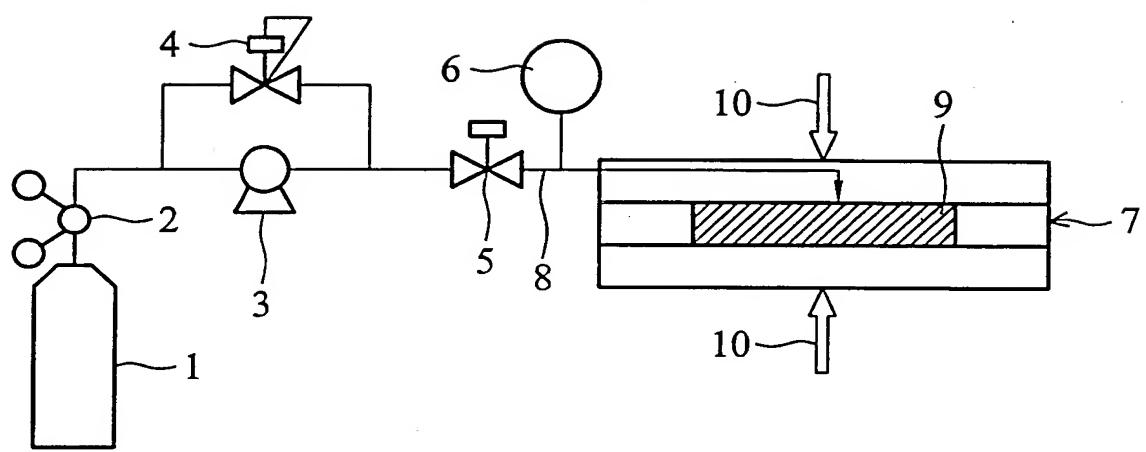
18. 如申請專利範圍第1項所述之製造高分子發泡體之



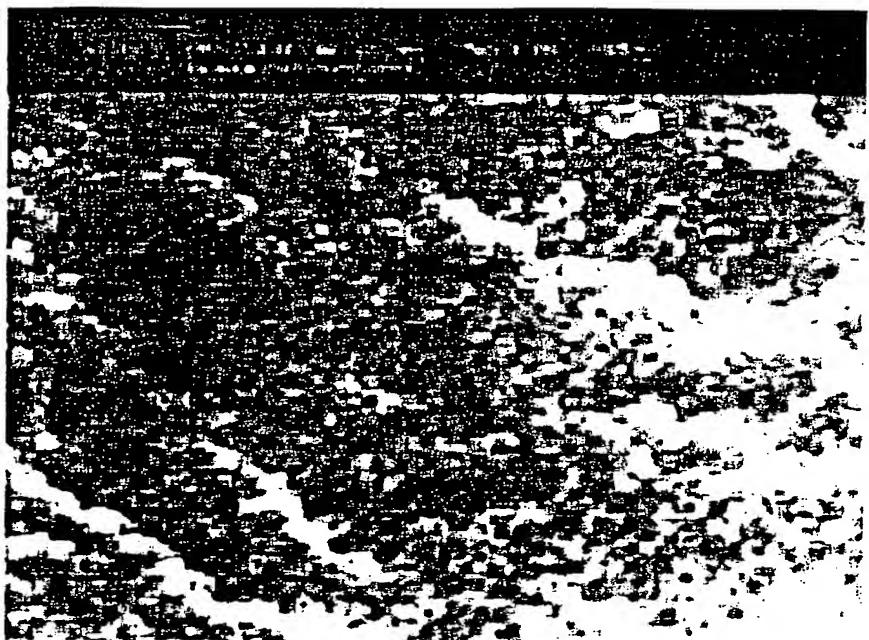
六、申請專利範圍

方法，其中製得之高分子發泡體為微細交聯發泡體。





第 1 圖



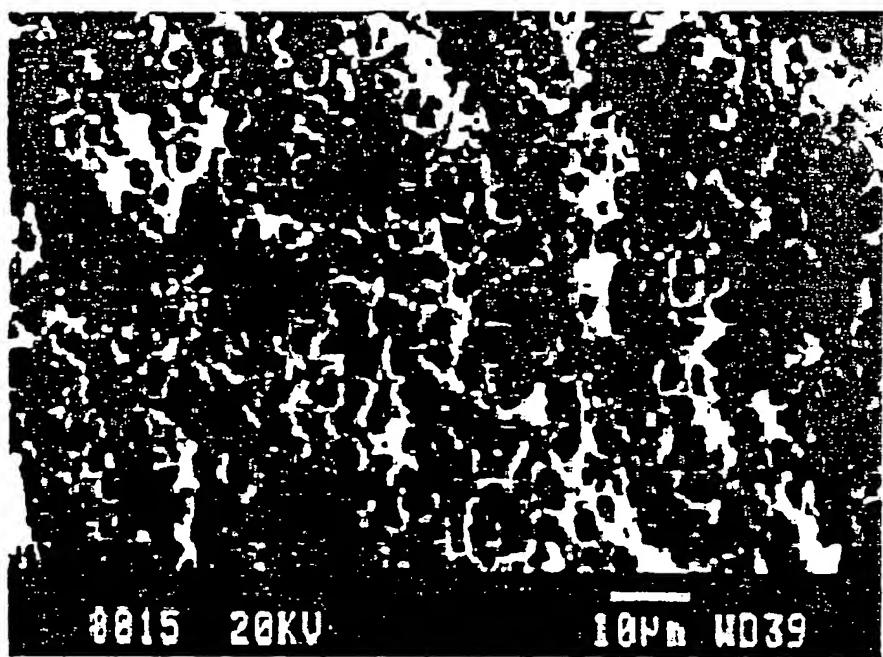
第 2a 圖



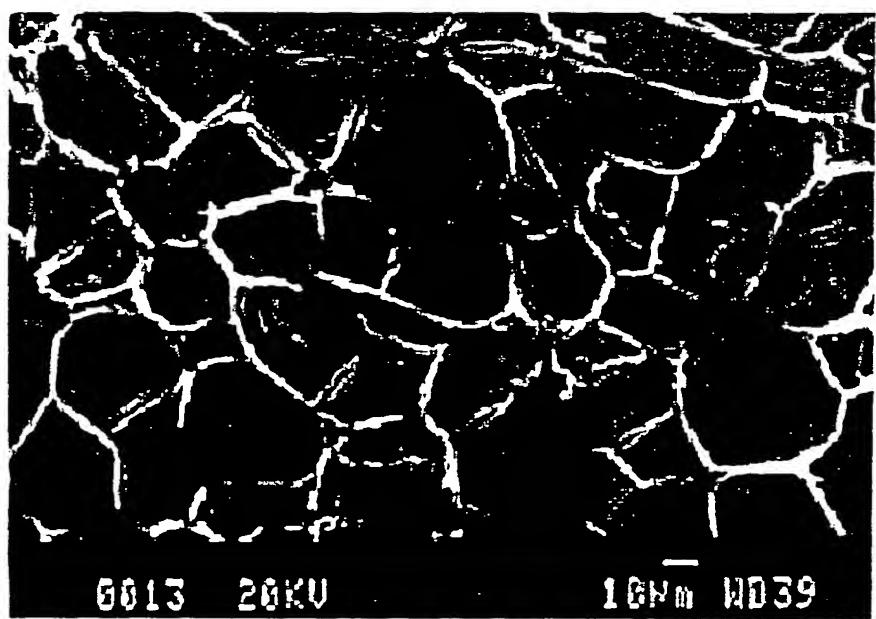
第 2b 圖



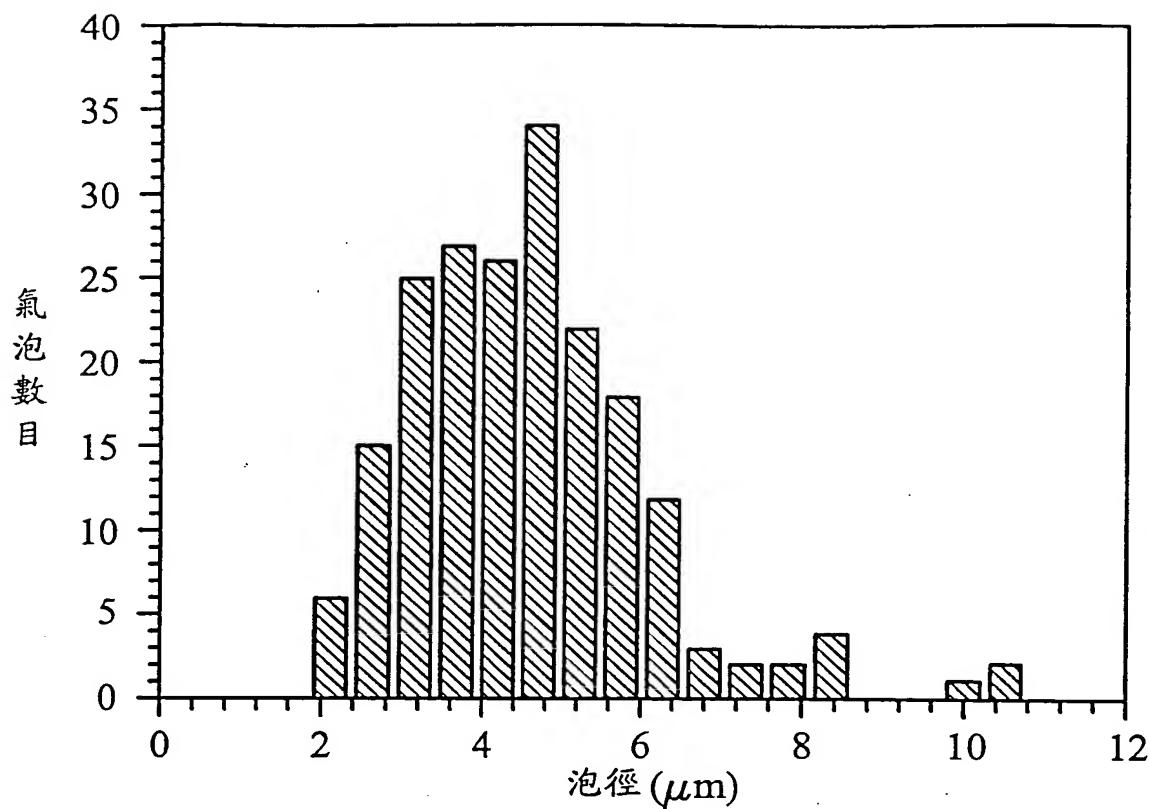
第 2c 圖



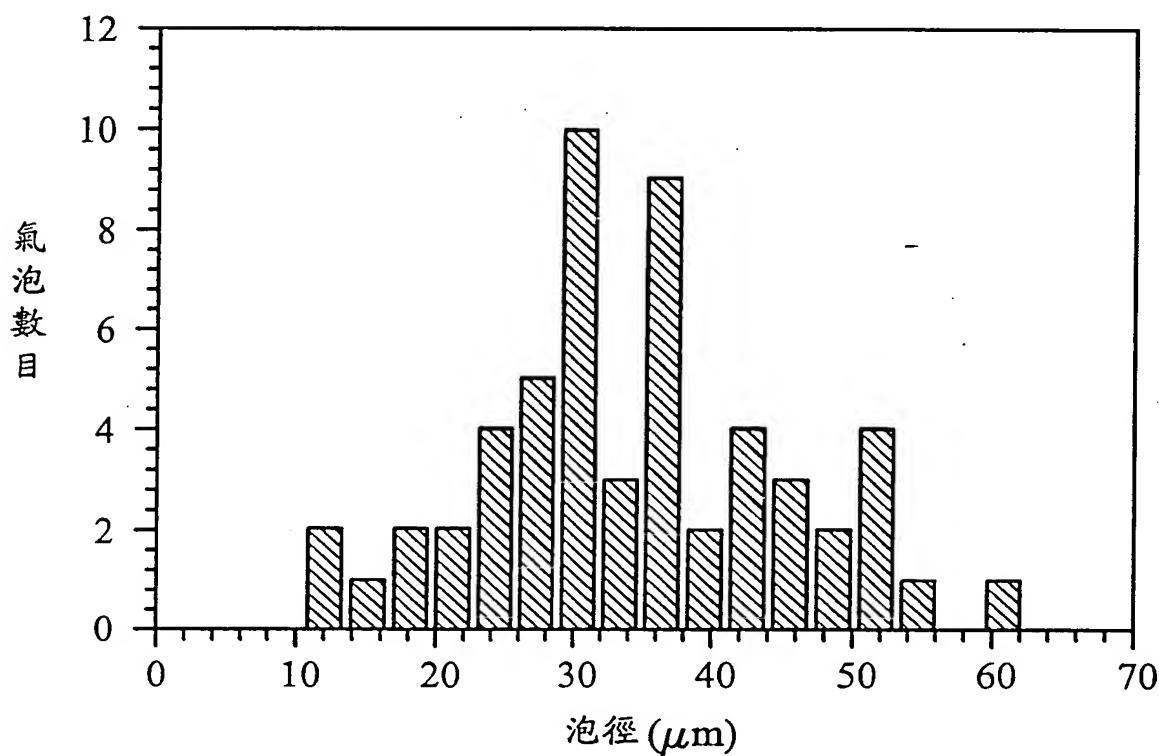
第 3a 圖



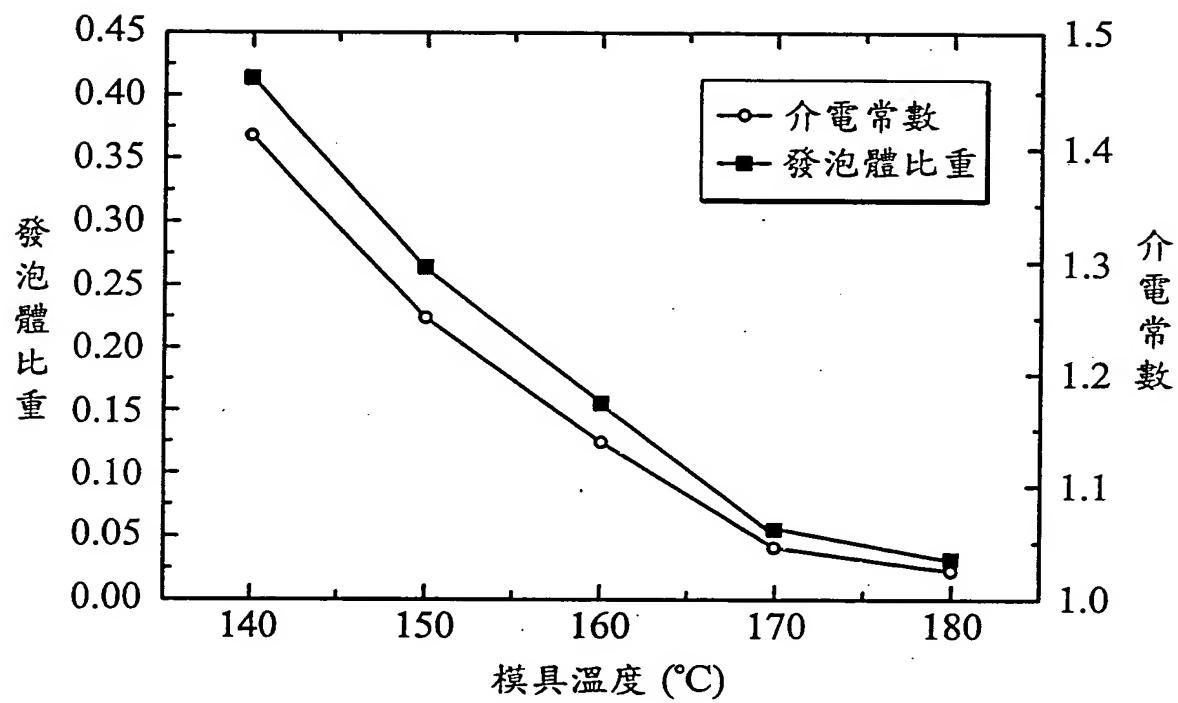
第 3b 圖



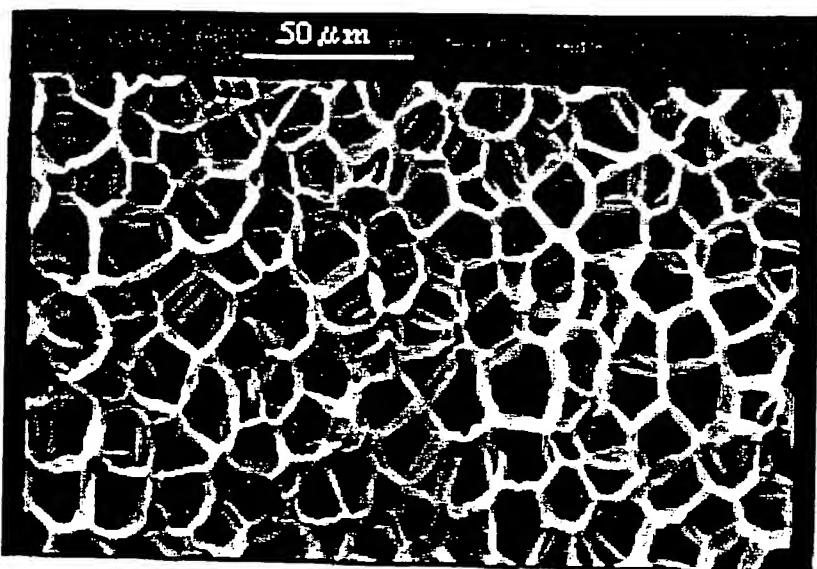
第 3c 圖



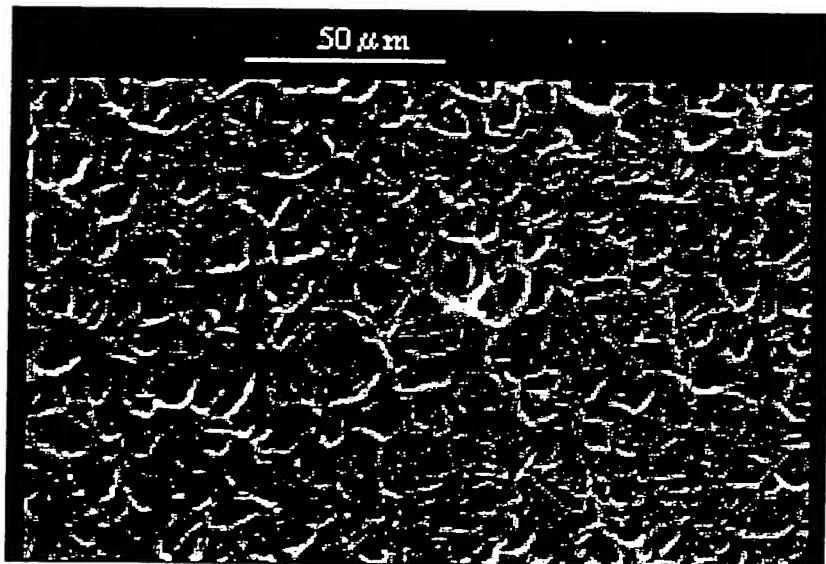
第 3d 圖



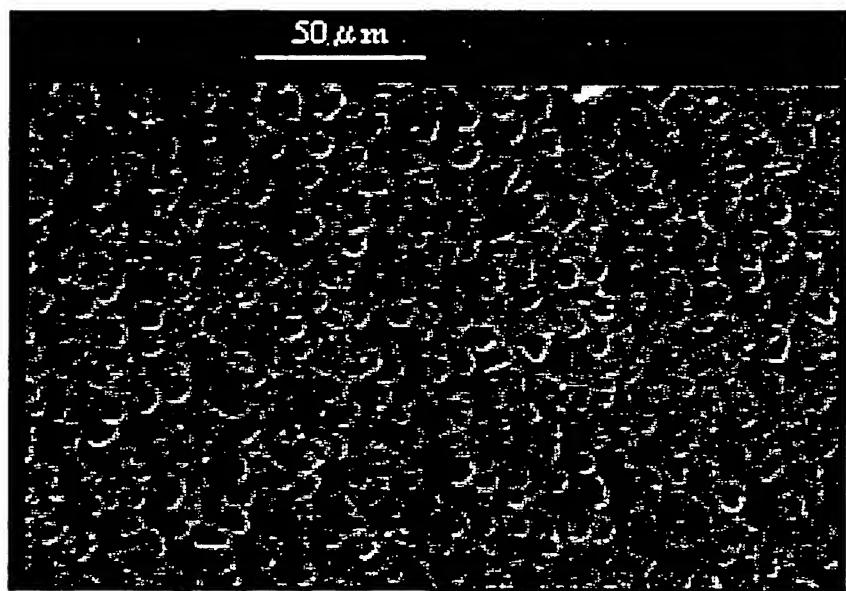
第 4 圖



第 5a 圖



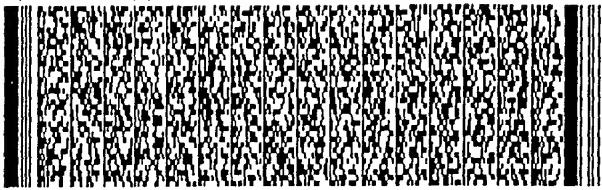
第 5b 圖



第 5c 圖

申請案件名稱:以超臨界流體製造高分子發泡體之方法

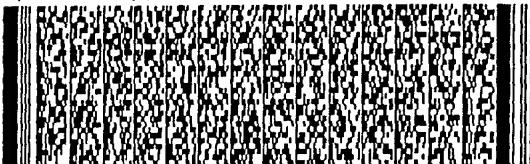
第 1/27 頁



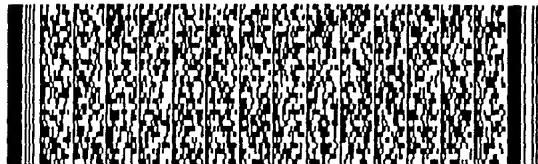
第 2/27 頁



第 3/27 頁



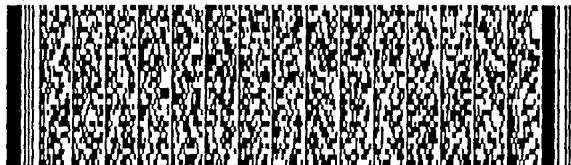
第 5/27 頁



第 6/27 頁



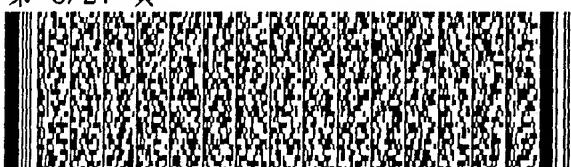
第 6/27 頁



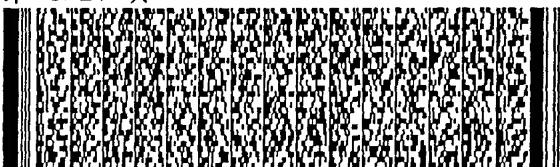
第 7/27 頁



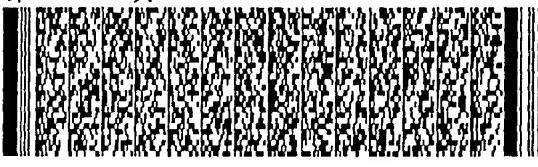
第 7/27 頁



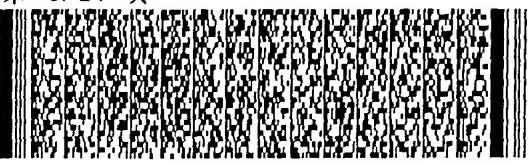
第 8/27 頁



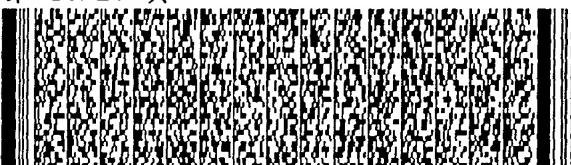
第 8/27 頁



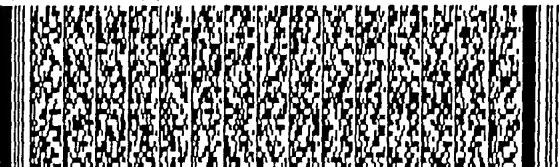
第 9/27 頁



第 10/27 頁



第 10/27 頁

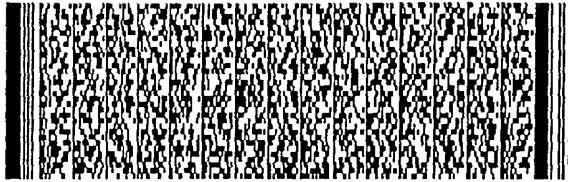


第 11/27 頁

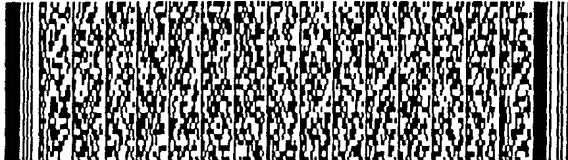


申請案件名稱:以超臨界流體製造高分子發泡體之方法

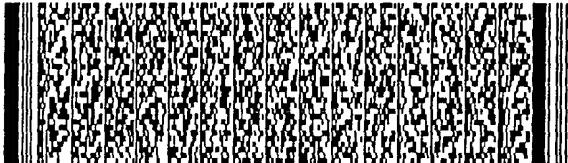
第 11/27 頁



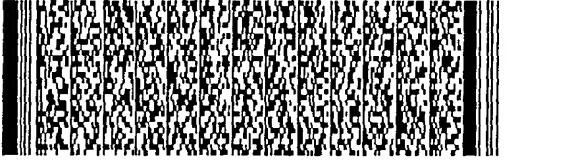
第 12/27 頁



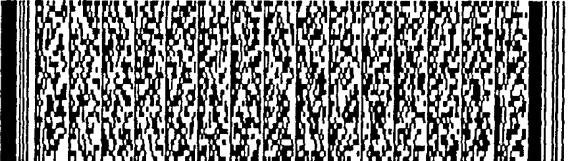
第 13/27 頁



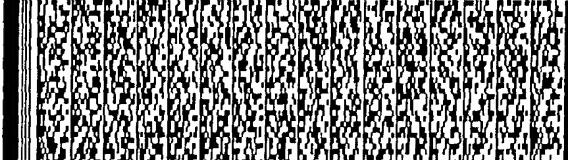
第 14/27 頁



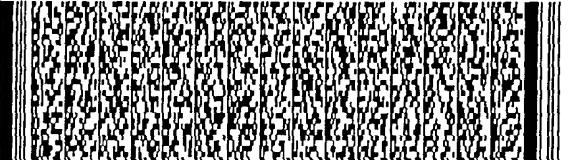
第 15/27 頁



第 16/27 頁



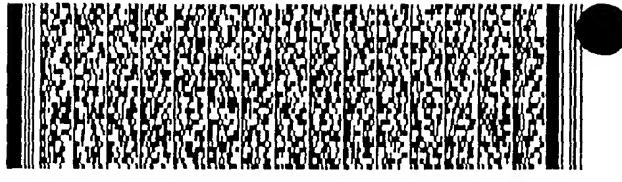
第 17/27 頁



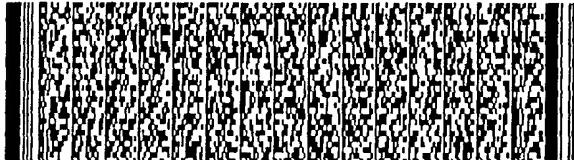
第 18/27 頁



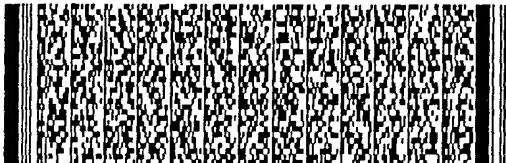
第 12/27 頁



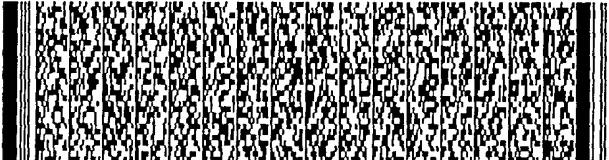
第 13/27 頁



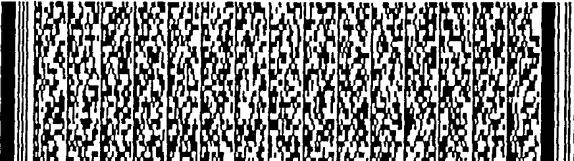
第 14/27 頁



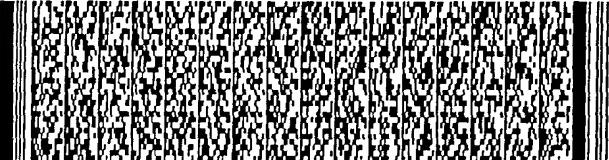
第 15/27 頁



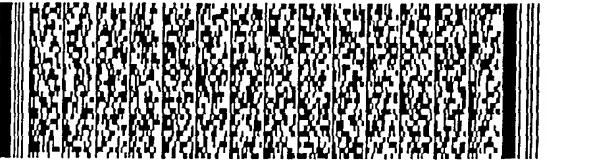
第 16/27 頁



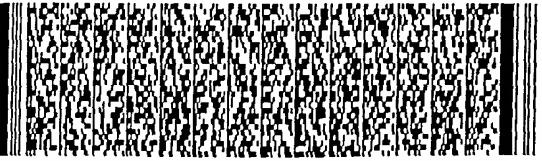
第 17/27 頁



第 18/27 頁

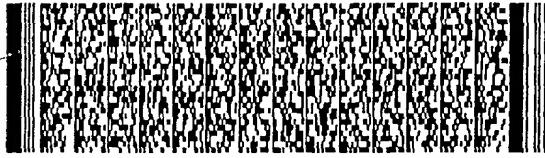


第 19/27 頁

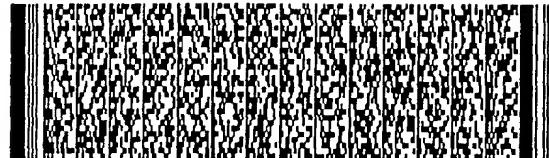


申請案件名稱：以超臨界流體製造高分子發泡體之方法

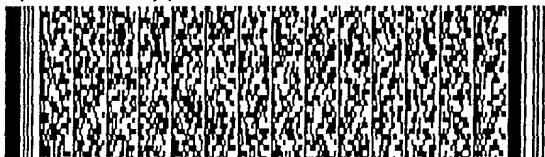
第 21/27 頁



第 22/27 頁



第 23/27 頁



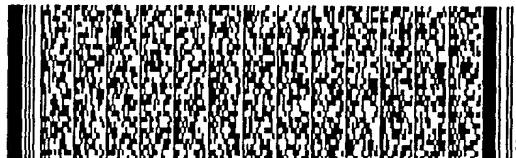
第 24/27 頁



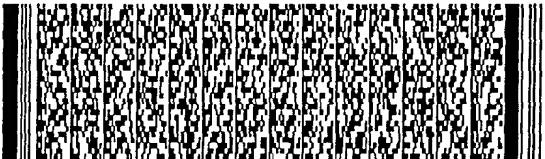
第 25/27 頁



第 25/27 頁



第 26/27 頁



第 27/27 頁

